

GRAFT COPOLYMER AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

Patent Number: JP10204128
Publication date: 1998-08-04
Inventor(s): MATSUNO YOSHIZUMI; NUMA NOBUSHIGE
Applicant(s): KANSAI PAINT CO LTD
Requested Patent: JP10204128
Application Number: JP19970009829 19970123
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F251/02; C08L51/02; C09D101/14; C09D151/02; C09D175/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a moisture-curing graft copolymer useful for automotive components and coating materials and sealing material for e.g. construction or repair and to provide a coating composition containing the same.

SOLUTION: This invention provides a graft copolymer prepared by grafting 70-99wt.% polymerizable unsaturated monomer onto 1-30wt.% cellulose acetate butyrate and having an isocyanato component content of 0.5-28.5wt.% based on the total weight of the copolymer, a weight-average molecular weight of 2,000-150,000 and a glass transition temperature of 0-90 deg.C and a coating composition mainly consisting of the graft copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204128

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 251/02		C 0 8 F 251/02
C 0 8 L 51/02		C 0 8 L 51/02
C 0 9 D 101/14		C 0 9 D 101/14
151/02		151/02
175/04		175/04
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)		
(21)出願番号	特願平9-9829	(71)出願人 000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22)出願日	平成9年(1997)1月23日	(72)発明者 松野 吉純 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内
		(72)発明者 奴間 伸茂 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関 西ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 グラフト共重合体及びこれを含む被覆用組成物

(57)【要約】

【課題】自動車用部品、建築用や補修用などの塗料やシーリング剤に有用な湿気硬化型のグラフト共重合体及びこれを含む被覆用組成物を提供する。

【解決手段】セルロースアセテートブチレート (a) 1～30重量%と重合性不飽和モノマー (b) 70～99重量%を共重合させてなるグラフト共重合体であって、イソシアネート基成分を共重合体全重量の0.5～28.5重量%含有してなり、重量平均分子量2,000～150,000でガラス転移温度0～90℃であるグラフト共重合体、及び該グラフト共重合体を主成分として含む被覆用組成物。

3

ことがある)は、セルロースの部分アセチル化物をさらにブチルエステル化して得られるセルロース誘導体であり、特に好適なものはアセチル基含有量が一般に1~30重量%、好ましくは1~14重量%で、ブチル基含有量が一般に16~60重量%、好ましくは35~60重量%であり、そしてASTM-D1343-54T (Formula A)に記載された粘度測定法により測定した場合の粘度が一般に0.005~5秒、好ましくは0.005~1秒の範囲に入るものである。具体的には、米国イーストマン・コダック社の製造にかかる製品、例えば商品名〔前者の数字の2桁目迄はブチル基含有量(重量%)を、また同じく3桁目は水酸基含有量を示し、そして後者の数字は粘度(秒)を示す〕で、EAB-381-0.5、EAB-551-0.2、EAB-551-0.01などが使用できる。

【0009】本発明に用いられる重合性不飽和モノマー(b)としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル等の(メタ)アクリル酸のC1~C20のアルキル又は環状アルキルエステル；(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル等の(メタ)アクリル酸のC2~C8のアルコキシアルキルエステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC2~C8のヒドロキシアルキルエステル；市販品としてダイセル化学工業社製の製品であるブラクセルFA-1(アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラクトン1モルを付加したモノマー)、ブラクセルFM-1、FM-3、FM-5(メタアクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラクトンをそれぞれ1モル、3モル、5モル付加したモノマー)、ユニオンカーバイド社(米)製の製品であるTONEM-100(アクリル酸2-ヒドロキシエチル1モルにε-カプロラクトン2モルを付加したモノマー)などの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル1モルとラクトン類1~5モルとの付加物；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸のアミノアルキルエステル；(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクロレイン、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられ、これらは所望の物性に応じて適宜使用される。

【0010】本発明の共重合体は、幹部にイソシアネート成分を含有するものであり、該幹部にイソシアネート

4

基を導入するには、(i)重合性不飽和モノマー(b)としてイソシアネート基含有モノマーを使用する、あるいは(ii)重合性不飽和モノマー(b)として上記水酸基やアミノ基などの活性水素含有重合性モノマーを用いて本発明の共重合体に活性水素基を導入し、該活性水素基の等モル以上のポリイソシアネート化合物を反応させる、等の方法を採用することができる。

【0011】上記重合性不飽和モノマー(b)として使用されるイソシアネート基含有モノマーとしては、例えばイソシアネートエチル(メタ)アクリレート、イソシアネートプロピル(メタ)アクリレート、イソシアネートブチル(メタ)アクリレート、イソシアネートヘキシル(メタ)アクリレート、m-イソプロベニル-α、α'-ジメチルベンジルイソシアネート、m-エチレニル-α、α'-ジメチルベンジルイソシアネートなどが挙げられ、さらにヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の活性水素含有重合性モノマーにヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物を付加してなる不飽和化合物が挙げられる。

【0012】次いで活性水素含有重合性モノマーを重合性不飽和モノマー(b)として用いた場合に、活性水素基と反応させるポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類等が挙げられる。

【0013】上記(a)及び(b)成分の共重合は、溶液重合法によりラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することによって行われ、(b)成分が幹ポリマーを形成し、(a)成分が枝ポリマーを形成する本発明のグラフト共重合体を得ることができる。

【0014】ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルハイドロパーオキシド、クミルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物開始剤や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤が使用できる。

【0015】溶液重合に用いる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン；酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、セロソルブアセテート等のエステル系；ジオキサン、エチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系などの溶剤が挙げられ、これらは単独又は2種以上混合して使用できる。

【0016】上記(a)及び(b)成分の使用割合は、(a)成分が1~30重量%、好ましくは5~20重量%で(b)成分が70~99重量%、好ましくは80~95重量%である。該(a)成分が1重量%未満では(b)成分が99重量%を越えたと、得られる塗膜

存在下、前記グラフト共重合体 (I) の構成単位となる重合性不飽和モノマー (b) の説明で述べたモノマー (イソシアネート基含有モノマー及び活性水素含有モノマーを除く) から適宜選択し重合させて得られるガラス転移温度が0～100℃の重合体の粒子分散液が好適である。

【0031】該非水分散樹脂 (V) は、全樹脂固形分に対して0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%の範囲で配合するのが適当である。

【0032】本発明組成物は、前記グラフト共重合体 (I) を主成分とし、必要に応じて (II) ～ (V) の硬化剤や樹脂成分などを配合してなるものであるが、組成物全体として樹脂固形分中に含まれるイソシアネート基成分が0.5～28.5重量%、好ましくは3.0～15.0重量%の範囲内となるように組成を選択することが貯蔵安定性や塗膜物性の点から好適である。

【0033】本発明組成物には、さらに必要に応じて顔料類、溶剤、紫外線吸収剤、硬化触媒、脱水剤などの通常の塗料用添加剤を配合することができる。

【0034】かくして得られる本発明組成物は希釈溶剤で塗装粘度に調整するだけで塗装可能となる1液型の塗料として使用できる。

【0035】本発明組成物の塗装方法としては、スプレー塗り、ハケ塗り、ローラー塗り等の従来公知の方法が利用でき、通常、乾燥膜厚10～80μm程度塗装される。

【0036】

*【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。尚、文中「部」及び「%」は夫々「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0037】グラフト共重合体 (I) の製造

実施例1

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び滴下ロートを備えた反応器に、酢酸ブチル104部及び「EAB-551-0.01」(イーストマン・コダック社製、CAB) 10部を仕込み、窒素気流中で加熱し、100℃まで昇温し、CABが完全に溶解したことを確認した後、加熱還流し水分離器を通じてCAB中の水分を除いた。次いで同温度でスチレン9部、メチルメタクリレート22.5部、2-エチルヘキシルアクリレート9部、n-ブチルアクリレート13.5部、i-ブチルメタクリレート22.5部、イソシアネートエチルメタクリレート13.5部及びt-ブチルパーオキシベンゾエート3部の混合液を3時間かけて滴下し、さらに同温度で2時間熟成し、不揮発分50%のグラフト共重合体溶液 (I-1) を得た。

【0038】実施例2～4及び比較例1、2

実施例1において、CAB溶液、モノマー及び重合開始剤の混合液を表1に示す配合とする以外は実施例1と同様に行ないグラフト共重合体溶液 (I-2) ～ (I-6) を得た。得られたグラフト共重合体溶液及び共重合体の性状値を表1に示す。

【0039】

【表1】

表1

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
グラフト共重合体溶液名	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
酢酸ブチル	104	104	100	104	100	100
EAB-551-0.01	10			30		
EAB-551-0.2		10	10		20	
モノマー						
スチレン	9	9	9		8	10
メチルメタクリレート	22.5	27	19.8	7	20	25
2-エチルヘキシルアクリレート	9				8	
n-ブチルアクリレート	13.5	9	13.5	7		25
メチルアクリレート		18	27		24	
i-ブチルメタクリレート	22.5		18			25
n-ブチルメタクリレート					20	
イソシアネートエチルメタクリレート	13.5	27	2.7	56		15
t-ブチルパーオキシベンゾエート	3	3	1.5	3		2.5
過酸化ベンゾイル					2	
不揮発分 (%)	50	50	50	50	50	50
粘度 (ガードナー、25℃)	ST	V	VX	TD	YV	Q
重量平均分子量	25000	33000	53000	26000	30000	23000
ガラス転移温度 (℃)	36	53	32	58	42	31
NCO基含有量 (%)	3.7	7.3	0.7	15.2	-	4.1
CAB/アクリル顔料	10/90	10/90	10/90	30/70	20/80	0/100

【0040】グラフト共重合体 (IV) の製造

攪拌装置、温度計、還流冷却器及び滴下ロートを備えた

反応器に、キシレン67部を仕込み、攪拌しながら120℃まで昇温し、「AA-6」(東亜合成化学社製、マ

11

20℃で塗装後、塗板を水平に20分間保った後、温度20℃、湿度75%RHの恒温恒湿室内に1日、7日間静置し、塗膜のツーコン硬度をAmerican Chain&Cable Company製ツーコン硬度計を用いて20℃条件下で測定した。数値が大きいほど硬質である。

【0047】(3)仕上り外観

20℃で塗装後、塗板を水平に20分間保った後、温度20℃、湿度75%RHの恒温恒湿室内に1日静置した塗板の塗膜の平滑性、肉持感と透明性を目視判定した。

【0048】

○：良好

△：やや悪い

×：不良

(4)促進耐候性

20℃で塗装後、塗板を水平に20分間保った後、温度20℃、湿度75%RHの恒温恒湿室内に7日間放置した塗板をサンシャインウェザオメーターにて1000時間試験した後の塗面の変化の有無を確認した。

【0049】

12

○：塗面にほとんど変化がない

×：塗面に水跡が認められ光沢低下が大きい

(5)貯蔵安定性

塗料不揮発分45%の各塗料を40℃で6ヶ月間密封保存したときの粘度の変化を評価した。

【0050】

○：粘度の変化がほとんどない

△：多少増粘している

×：著しい増粘、あるいはゲル化を起こしている

10 【0051】

【発明の効果】本発明によれば、セルロースアセテートブチレートを使用してなるグラフト共重合体の幹部にイソシアネート基成分を導入してなるグラフト共重合体が得られ、これを被膜成分として用いることにより、乾燥性に優れ且つ膜物性を損なうことなくまた毒性や刺激性の問題のない1液タイプの塗料が得られる。本発明組成物は、特に自動車用部品、建築用や補修用などの塗料やシーリング剤に有用である。